(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101857329 A
(43)申请公布日 2010.10.13

(21)申请号 201010189808.0

(22)申请日 2010.06.02

(71)申请人 杭州永洁达净化科技有限公司
地址 310011 浙江省杭州市拱墅区庆隆村横路 7-2 号

(72)发明人 周志军

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224
代理人 胡红娟

(51)Int.Cl.
C02F 9/06(2006.01)
C02F 1/469(2006.01)
C02F 1/44(2006.01)
C02F 1/28(2006.01)

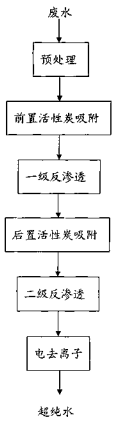
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54)发明名称

一种废水回用为工业超纯水的处理工艺

(57)摘要

本发明公开了一种废水循环回用为工业超纯水的处理工艺，包括如下步骤：预处理、前置活性炭吸附、一级反渗透、后置活性炭吸附、二级反渗透和电去离子。反渗透后置活性炭吸附饱和以后可以通过简单操作重复用于前置活性炭吸附。本发明可将富含有机清洗剂、重金属离子的废水处理成为 TOC 合格的超纯水，并保证设备稳定运行，具有简单、高效、稳定、低成本的优势，水回用率达 60％以上，可广泛用于大量使用超纯水的电子、半导体等工业的废水处理以及城市中水回用为电厂锅炉补给水的废水处理。



CN 101857329 A

1. 一种废水回用为工业超纯水的处理工艺，其特征在于：包括如下步骤：

(1) 预处理：将废水直接过滤或加入絮凝剂后沉淀、过滤；

(2) 前置活性炭吸附：预处理后的废水进行前置活性炭吸附；

(3) 一级反渗透：经前置活性炭吸附处理后的废水用反渗透膜进行反渗透处理；

(4) 后置活性炭吸附：将经一级反渗透处理后的透过液用后置活性炭进行二次吸附；

(5) 二级反渗透：用高脱盐反渗透膜对经后置活性炭吸附处理后的废水进行二级反渗透；

(6) 电去离子：通过电去离子处理深度除盐后得到工业超纯水。

2. 根据权利要求 1 所述的废水回用为工业超纯水的处理工艺，其特征在于：所述的步骤 (1) 中的过滤为多介质过滤、超滤或膜生物反应器。

3. 根据权利要求 1 所述的废水回用为工业超纯水的处理工艺，其特征在于：步骤 (3) 中所述的一级反渗透膜表面带负电荷或电中性。

4. 按照权利要求 1 所述的废水回用为工业超纯水的处理工艺，其特征在于：步骤 (5) 中所述的高脱盐反渗透膜表面带正电荷。

5. 根据权利要求 1 所述的废水回用为工业超纯水的处理工艺，其特征在于：步骤 (6) 中所述的电去离子为二级电去离子模块，将二级反渗透处理后的透过液经过串联的第一级流道和第二级流道进行离子交换处理，第一级流道装填阳离子交换树脂，第二级流道装填混床离子交换树脂。

6. 根据权利要求 1 所述的废水回用为工业超纯水的处理工艺，其特征在于：所述的步骤 (4) 吸附后的后置活性炭直接作为前置活性炭使用。

一种废水回用为工业超纯水的处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及水、废水或污水的处理领域，尤其是涉及一种废水回用为工业超纯水的处理工艺。

背景技术

[0002] 我国水资源极度缺乏，节约水资源有着重大的战略意义。发展循环经济，对提高资源利用率和建设资源节约型、环境友好型社会具有重要意义。

[0003] 电子、半导体、太阳能光伏、镀膜玻璃等工业领域需要大量清洗和配药用的超纯水，用量通常 10-150M^3/h，水质要求 10MΩ.cm-18.2MΩ.cm。目前工业超纯水制备的原水绝大部分采用城市自来水，主流生产工艺是反渗透加混床离子交换集成工艺。高纯产品工业的清洗用水最后成为带有大量化学清洗剂、酸碱和铜、镍、锡、铅等重金属离子的废水，对环境影响极大。传统物化和生化处理工艺是设法让废水达标排放，但即使达标排放，由于电子、半导体、太阳能光伏是我国的支柱产业，量大面广，环境压力依然很大。因此，清洁生产与废水循环利用是这些行业的外在压力和内在需求。传统废水处理工艺获得的部分回用水由于有机物和金属离子含量高，不能满足生产工艺用水质量要求，只能用作杂用水，因此，废水部分中水回用仍不能解决生产工艺用水的大量原水需求，实际水资源节约效果很有限。例如在用水量和污染大户印刷线路板 PCB 行业中，不少大中型企业每天废水排放量达上万吨。

[0004] 反渗透具有对有机物和离子污染物的高效截留能力，是最重要的废水资源高值利用技术之一。在总体水质要求不高的 PCB 行业中，已有用反渗透膜技术将废水部分回用于生产线的案例。但即使采用二级反渗透也无法直接获得超纯水，需要经过后续混床离子交换或电去离子 (EDI) 处理。反渗透加电去离子是目前最先进的超纯水清洁生产技术，与传统的混床离子交换技术相比，电去离子本身就是一种全自动连续运行、水质稳定、不浪费水和化学品、占地面积小、运行成本很低的深度除盐技术，将取代传统混床离子交换工艺。但目前常规使用的 EDI 模块严格要求进水的重金属离子、钙镁离子含量小于 1ppm，甚至 0.5ppm，否则易引起模块结垢，影响正常使用。由于带有大量化学清洗剂、酸碱和铜、镍等重金属离子的制程废水水质无法与城市自来水相比，现有的 EDI 模块主要用在以城市自来水为原水，以反渗透作前处理的超纯水制备工艺中。另一方面，反渗透膜技术对 100 分子量以下的有机物截留率不高，尤其是有机溶剂更难，甚至会被破坏，即使通过二级反渗透分离效果也不理想，过量有机物会使后续双波长紫外灯难以重负，影响超纯水水质。因此，工业废水或城市中水经反渗透加电去离子清洁生产技术回用为超纯水，需要优化工艺设计，解决过量有机物、重金属离子、硬度、盐份影响超纯水水质、膜污染以及设备运行稳定性的问题。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种废水高质量循环回用处理工艺，将工业废水和城市中水处理成为工业超纯水，达到废水减排和节约水资源的目的。

[0006] 一种废水回用为工业超纯水的处理工艺，包括以下步骤：

[0007] (1) 预处理：将经过物化和生化处理后的废水或来自调节池的工业制程废水直接进行过滤或加入絮凝剂后沉淀、过滤，去除各种悬浮物、机械颗粒杂质，所述的过滤方法可采用多介质过滤、超滤或膜生物反应器 (MBR)。当废水中悬浮物、机械颗粒物多时优先用多介质过滤；当废水中大分子有机物多时优先用超滤；经生化处理的废水优先用 MBR。超滤、膜生物反应器分离比多介质过滤精度更高，处理效果更好，但成本较高。三种预处理方法均可反冲洗。

[0008] (2) 前置活性炭吸附：预处理后的废水再经前置活性炭吸附去除对反渗透膜有降解破坏作用的余氯等氧化性物质以及胶体有机物。前置活性炭是反渗透系统工艺设计的经典步骤，对反渗透膜的稳定性和膜污染具有很好的保护效果。

[0009] (3) 一级反渗透：经前置活性炭吸附处理后的废水通过表面带负电荷或电中性的抗有机物污染的反渗透膜，可高效截留进水中 97％以上的离子、有机物。城市污水等通常含有各种不同大小的有机物胶体、表面活性剂，这些污染物常常带电负性，极易吸附在表面带正电荷的反渗透膜上而难以清除。相反，表面带负电荷或电中性的反渗透膜可有效防治有机物污染。

[0010] (4) 后置活性炭吸附：将脱除了绝大部分污染物的一级反渗透透过液用后置活性炭深度吸附去除未被反渗透截留的小分子有机物。所述的后置活性炭为不添加任何抑菌化学物质的纯活性炭，不同于常规饮用纯水机中普遍使用的渗银或加碘后置活性炭。反渗透膜对分子量 100 以下的有机物截留率不高，尤其是有机溶剂更难，甚至会被破坏，即使通过二级反渗透分离效果也不理想。常规超纯水制备工艺中反渗透之后的混床离子交换或电去离子的去除对象均为离子，无法去除总有机碳 (TOC)，双波长紫外灯适于微量 TOC 脱除，过量有机物会使后续双波长紫外灯难以重负，影响超纯水 TOC 和电阻率指标。活性炭的特点是对小分子有机物有快速吸附能力，并且大量毛细孔道对小分子有很高的吸附量。本发明设计后置活性炭吸附可进一步高效脱除有机物，满足大部分生产工艺对超纯水 TOC 的要求。

[0011] (5) 二级反渗透：用表面带正电荷的高脱盐膜对经上述处理的废水进行二级反渗透，进一步降低重金属离子、硬度和盐分，以减轻后续深度除盐系统的负荷。目前常规使用的电去离子模块严格要求进水的重金属离子、钙镁离子含量小于 1ppm，甚至 0.5ppm，否则易引起模块结垢，影响正常使用。

[0012] (6) 电去离子：最后用具有抗重金属离子和钙镁离子结垢的二级电去离子模块深度除盐，制备出工业超纯水。所述的二级电去离子模块为：将流道分为二级，第一级流道和第二级流道为串联结构，第一级流道装填的是阳离子交换树脂，不同于常规电去离子模块淡水室装填的都是混床离子交换树脂，目的是对淡水室的进水进行预处理，即在直流电场驱动下去除淡水中过量的重金属离子和钙镁离子等易结垢成分，保证流入第二级淡水流道（超纯水制备区域）的进水硬度指标在安全水平。第二级流道装填的才是混床离子交换树脂，和常规电去离子模块一样用于制备超纯水。

[0013] 本发明工艺所述的步骤 (4) 中的后置活性炭用于反渗透之后深度吸附微量小分子有机物，由于吸附量少，吸附位点可深入毛细孔道内部，吸附活性没有被完全破坏，活性炭颗粒表面清洁，可用做前置活性炭对废水中余氯、有机物、油污以及胶体进行表面或内部

吸附处理。通过设置简单的阀门切换可将后置活性炭用作前置活性炭加以重复利用，不影响其功效，不增加使用成本。新活性炭首先用作后置活性炭，吸附后的后置活性炭可直接用作前置活性炭，不会影响其脱除胶体、油污和氧化性成分的功效。

[0014] 本发明工艺基于反渗透加电去离子先进技术，将废水高质量回用为超纯水，克服传统物化和生化处理工艺无法将工业废水循环回用为生产线用超纯水的缺陷，解决了现有常规超纯水处理工艺难以解决的废水中过量有机物、重金属离子、硬度、酸碱中和盐份影响超纯水水质、膜污染以及设备运行稳定性的问题。

[0015] 本发明可将富含有机清洗剂、重金属离子的废水处理成为 TOC 合格的超纯水，并保证设备稳定运行，具有简单、高效、稳定、低成本的优势，水回用率达 60％以上，可广泛用于大量使用超纯水的电子、半导体等工业的废水处理以及城市中水回用为电厂锅炉补给水的废水处理。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明工艺的流程图。

[0017] 图 2 为本发明工艺实施例的装置图。

具体实施方式

[0018] 如图 2 所示，为根据本发明工艺实施的一种废水回用为工业超纯水的处理系统，包括废水箱 1、加药装置 2、原水泵 3、多介质过滤器 4、前置活性炭过滤器 5、阻垢剂添加装置 6、第一保安过滤器 7、一级高压泵 8、一级反渗透处理装置 9、后置活性炭过滤器 10、第二保安过滤器 11、二级高压泵 12、二级反渗透处理装置 13、纯水箱 14、纯水泵 15、电去离子装置 16、终端滤器 17、超纯水箱 18，上述设备依次连接。

[0019] 其中加药装置 2 的出口连接在废水箱 1 和原水泵 3 之间，阻垢剂添加装置 6 的出口连接在前置活性炭过滤器 5 和第一保安过滤器 7 之间。

[0020] 多介质过滤器 4 和前置活性炭过滤器 5 之间设有阀门 a；

[0021] 第一保安过滤器 7 和一级高压泵 8 之间设有阀门 e；

[0022] 一级反渗透处理装置 9 和后置活性炭过滤器 10 之间设有阀门 d；

[0023] 第二保安过滤器 11 与二级高压泵之间设有阀门 h；

[0024] 多介质过滤器 4 与阀门 a 之间有一管路连接到阀门 d 与后置活性炭过滤器 10 之间，该管路上设有阀门 b；

[0025] 阀门 a 与前置活性炭过滤器 5 之间有一管路连接到一级反渗透处理装置 9 与阀门 d 之间，该管路上设有阀门 c；

[0026] 第一保安过滤器 7 与阀门 e 之间有一管路连接到阀门 h 与二级高压泵 12 之间，该管路上设有阀门 g；

[0027] 阀门 e 与一级高压泵之间有一管路连接到第二保安过滤器 11 与阀门 h 之间，该管路上设有阀门 f。

[0028] 经过物化和生化处理后的废水或来自调节池的工业制程废水首先被泵入废水箱存放，出废水箱的废水由加药装置 2 添加絮凝剂后，经原水泵 3 泵入多介质过滤器 4 进行过滤，去除各种悬浮物、机械颗粒杂质。再进前置活性炭过滤器 5 吸附去除对反渗透膜有降解

破坏作用的氧化性物质以及胶体有机物，从前置活性炭过滤器 5 出来的出水由阻垢剂添加装置 6 添加阻垢剂，再进第一保安过滤器 7 截留泄漏的活性炭等机械颗粒杂质。经过前述过滤步骤，废水达到反渗透系统的进水要求。接着用一级高压泵 8 将废水泵入一级反渗透处理装置 9，一级反渗透处理装置 9 内装有表面带负电荷或电中性的抗有机物污染的反渗透膜，可高效脱除 97％以上的各类离子和有机物，经一级反渗透处理后的废水变得澄清透明。再将脱除了绝大部分污染物的反渗透透过液直接进后置活性炭过滤器 10，用后置活性炭深度吸附去除未被反渗透截留的小分子有机物。再经过第二保安过滤器 11 的过滤处理，出水经二级高压泵 12 泵入二级反渗透处理装置 13，二级反渗透处理装置内采用表面带正电荷的高脱盐反渗透膜对进水进行二级反渗透处理，进一步降低重金属离子、硬度和盐分，以减轻后续电去离子深度除盐装置的负荷，可基本满足电去离子装置对重金属离子和钙镁离子硬度的进水要求。废水经过后置活性炭吸附和二级反渗透处理后成为电导率 1-10μs/cm（电阻率 1-0.1MΩ.cm）的纯水，可用于大部分 PCB 工业的工艺用水，送入纯水箱 14 贮存。最后用纯水泵 15 将纯水送入二级电去离子模块深度除盐，制备出电阻率 15MΩ.cm-18MΩ.cm 和 TOC 小于 0.5ppm 的工业超纯水，水回用率 60％以上，再经终端滤器 17 后进入超纯水箱 18 贮存。也可对制得的超纯水再加装双波长紫外灯进一步降低 TOC，制备出高质量超纯水。

[0029] 后置活性炭吸附饱和以后通过简单的阀门切换用作反渗透前置活性炭加以重复利用。具体操作方法如下：正常使用时，前置活性炭和后置活性炭位于图 2 所示位置，关闭阀门 b、c、f、g，打开阀门 a、e、d、h，让待处理废水依次经过前置活性炭过滤器 5、一级反渗透处理装置 9、后置活性炭过滤器 10 等进行处理；当后置活性炭吸附饱和后，通过关闭阀门 a、e、d、h 和打开阀门 b、c、f、g，原来的反渗透后置活性炭变成反渗透前置活性炭，原来的前置活性炭变成后置活性炭，待处理废水从多介质过滤器 4 出来后，先通过阀门 b 去后置活性炭过滤器 10 和第二保安过滤器 11 处理，再经阀门 f、一级高压泵 8 去一级反渗透处理装置 9 进行反渗透处理，然后经阀门 c 进前置活性炭过滤器 5 进行活性炭吸附处理，出水由阻垢剂添加装置添加入阻垢剂，经第一保安过滤器 7、阀门 g、二级高压泵 12 去二级反渗透处理装置进行处理。更换新鲜活性炭时仅仅更换后置活性炭，更换下来的后置活性炭用作反渗透前置活性炭时不会影响其脱除胶体、油污和氧化性成分的功效，达到操作简单、节约成本的目的。

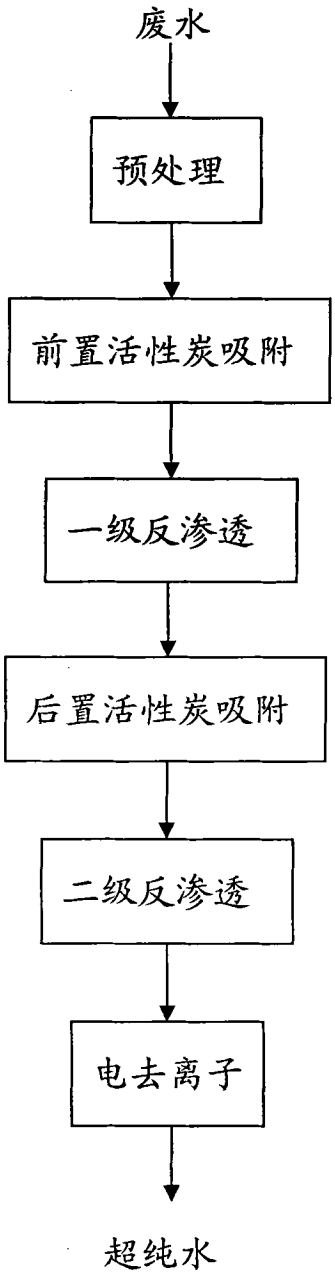


图 1

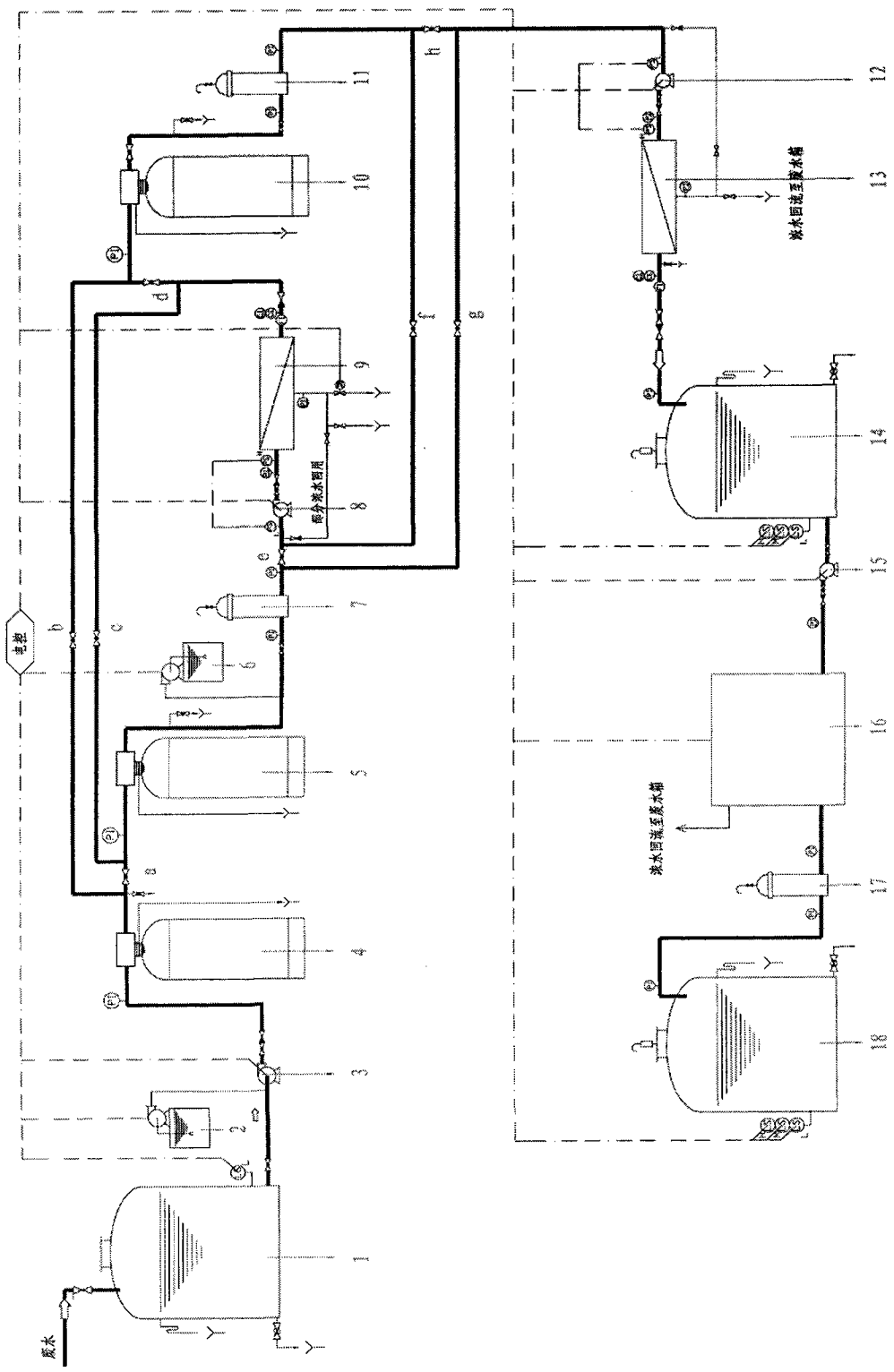

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
a
b
c
d
e
f
g
h
i
j
k
m
n
p
q
r
s
t
u
v
w
x
y
z
原水
至泵
部分浓水回用
浓水回流至原水槽
浓水回流至原水槽

图 2